

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 56157468 A

(43) Date of publication of application: 04 . 12 . 81

(51) Int CI

C09D 11/00

(21) Application number: 55059603

(22) Date of filing: 08 . 05 . 80

(71) Applicant

CANON INC

(72) Inventor:

MATSUFUJI YOJI SAKAEDA TAKESHI YANO YASUHIRO OOTA NORIYA HARUTA MASAHIRO.

(54) RECORDING SOLUTION

(57) Abstract:,

PURPOSE: An inkjet recording ink with excellent jet and shelf stability, clarity, water resistance, etc., prepared by dispersing a fine pigment particle in an aqueous dispersion medium, a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer being in a specified range.

CONSTITUTION: A recording soin, is prepared by dispersing a fine pigment particle (all org. and inorg.

pigments are usable) in an aqueous dispersion medium prepared by use of a polymer (e.g., a styrene-maleic acid copolymer) of MW 1,000W100,000, having both hydrophilic and hydrophobic structure portions as the first component and an aqueous liquid (e.g., a liquid mixture of water and diethylene glycol) as the second component. Where a ratio of MW of the pigment to average MW of the polymer is defined to range 1:2W1:150, resulting in good dispersion stability and good driving frequency responsiveness during jet.

COPYRIGHT: (C) 1881, JPO& Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭56—157468

⑤Int. Cl.³C 09 D 11/00

識別記号 101 庁内整理番号 7455—4 J 母公開 昭和56年(1981)12月4日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

60記録液

②特 願 昭55-59603

②出 願 昭55(1980)5月6日

加発 明 者 松藤洋治

東京都太田区下丸子3丁目30番 2号キヤノン株式会社内

@発·明 者 栄田毅

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キヤノン株式会社内

@発明者 矢野泰弘

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キヤノン株式会社内

⑩発 明 者 太田徳也

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キヤノン株式会社内

⑩発 明 者 春田昌宏

東京都大田区下丸子3丁目30番 2号キヤノン株式会社内

⑪出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑩代 理 人 弁理士 丸島儀一

明細書の浄客(内容に変更なし) 明 細 書

1. 発明の名称

記 绿 液

2. 特許請求の範囲

親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有 する重合体を含む水性分散媒中に類科徴粒子を 分散して成り、 被配録材に記録を為す為の配録 液において、 該類科の分子量と該重合体の平均 分子量との比が 1 : 2 から 1 : 150 の範囲にあ ることを特徴とする配録液。

3. 発明の詳細な説明

・本発明は記録液、とりわけ記録ヘッドの吐出オリフイスから吐出させ液滴として飛翔させて記録をかとなういわゆるインクジェット記録のための記録液に関する。更に詳しくは、高分子分散剤によつて類料を分散させた記録液に関する。

現在知られる各種記録方式の中でも、記録時に駆音の発生がほとんどないノンインパクト記

録方式であつて、且つ、高速記録が可能であり、 しかも普通紙に特別の定着処理を必必とせずに 記録の行なえる所謂インクジェット記録鉄とは、 後めて有用な記録方式であると認められている。 インクジェット記録法に就いては、これ迄にも 様々な方式が提案され、改良が加えられての品 化されたものもあれば、現在もなな、実用化へ の努力が続けられているものもある。

とのインクジェット記録法は、インクと称される記録用液体の小液菌 (droplet) を種々の作用原理で飛翔させ、それを紙等の被記録部材に付着させて記録を行なりものである。

 にも拘らず、インクジェント記録方法に飲いては、用いるインクに対して、吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等)にマッチングした液物性(粘度、最高に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さないこと、被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速

本発明は、前述した従来技術の欠点を除いるとと、 性出安定性、長期保存安定性、定着性、加速を定性、受力を発性、定力を開発した。 更には臭気、毒性がなく引火性等の安全性に変し、 更には臭気、毒性がなく引火性等の安全性に変した。 力となり、ないインクを用いてからない。 がたり、ないのである。 である。 更には駆動周波数で性にない。 のである。 である。 である。 である。 である。 である。 である。 には録れたとを目的とした。 のである。 には録れた。 にはいてある。 にはいてある。

而して、斯かる本発明の記録液に於ては、親 水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する 重合体を含む水性分散媒中に類料微粒子を分散 して成り、該類料の分子量と該重合体の平均分 子量との比が1:2から1:150の範囲にある とを特徴としている。

. ここで、本発明の顔料系インクに就いて詳細 に説明する。

類料粒子は、水等の溶媒中に溶解しない為、 それを単にインク溶媒中に混合分散しても、直 ちに凝集や沈降を生じて、溶媒から分離するの で、実用可能なインクを組成することはできない。従つて、この様な類料系のインクを組成する る際には、類料粒子に対する良好を分散媒が必 要とされる。

そこで、 斯かる分散媒の第 1 成分として、 親水性構造部分と 陳水性構造部分とを共に有する 重合体(・・・分散剤)を用い、 その第 2 成分として水性液体を使用する方法がある。 この分散媒は、約1~20 cps の粘度範囲に於て、 極 めて安定に前記頗料粒子を分散させ得る。

上記の重合体に更に例えばアクリロニトリル、 酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メ チロール(メタ) T・クリルアミド、塩化ビニル、 塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチル アクリレート、グリンジルメタクリレート、ヒ ドロキシブぬピルメタクリレート、等のモノマ 一が共重合されていてもよい。これらの高分子 分散剤の幾つかは市販されており又公知の重合 方法により容易に合成できる。ところで、この 重合体を第2成分である水性液体に可溶化する かコロイト状に分散させる目的で重合体の塩を 形成することが必要である。上記重合体と塩を 形成する相手としては、アルカリ金属である Na、Kの他、モノー、ジー或はトリー(メチル フルミ〕、モノー、ジー、或はトリー、(エチ ルアルミ)等の脂肪族アミン、モノー、ジー、 或はトリー(エタノールアミン)、モノー、ジ 一、或はトリー(プロパノールアミン)、メチ ルエタノールアミン、 ジメチルエタノールアミ ン等のアルコールアミンや、モルホリン、N-メチルモルホリン等がある。

そして、上記重合体に於ては、親水性構造部 分となるモノマー単位の比率が特に重要である。 つまり、カルボキシル基、スルホン酸基、或は 硫酸エステル基等の親水性構造部分となるモノ

上記の比W./W. の値がほぼ 1/2 から 1/150 の範囲にあるとき分散液の安定性と吐出に於ける駆動周波数応答性が良好でありこれをはずれるに従って駆動周波数応答性が減少する傾向のあるととを明らかにし、本発明をなすに至つた。

本発明で用いるインクに於て、上記重合体の使用量は、類科 100 重量部当り、略々、5~300 重量部、更に好きしくは、略々、10~150 重量の範囲とされる。斯かる範囲の上限を超えるとインクの色濃度が低下したり、インクの粘度が適正値に保たれなくなると言つた不都合がある。又、下記下限を下まわるときには、類料粒子の分散安定性が不良になる。

本発明の記録液を組成する水性液体成分としては、水或いは水と水溶性有機溶剤が挙げられる。水溶性有機剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ローブロビルアルコール、180 ープロビルアルコール、 tertープチルアルコール、 ieo ープチルアルコール、

マー単位の重量比が略々40重量%を超えると、 での重量比が略々40重量%を性が、 を対するのの分散を性が、対するとでは、 を対するのの分散を重合性が、 を対するのでは、 を対するのでは、 を対するとでででは、 を対するとでででででは、 を対するとででででは、 を対するとでででででは、 を対するとでででででは、 を対するとででででいたが、 をはなが、 とでででででは、 を対するとでは、 を対するとでは、 を対するとでは、 を対するとででは、 を対するとでは、 を対するとないが、 を対して、 をがし、 をがして、 をがし、 をがして、 をがして、 をがして、 をがして、 をがして、 をがして、 をがし、 をがして、

ととにおいて本発明者は種々実験の結果、 類料の分子量W、と該重合体の平均分子量W。との世 W、/W。 と分散液の安定性及び駆動周波数応答性との間に密接な関連性があることを見出した。 すなわち、 類料と重合体の分子量を変えた種々の分散液を調製して検討をおこなつたところ、

フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリ ルアルコール等のアルコール類:アセトン、メ チルエチルクトン、ジアセトンアルコール等の ケトン又はケトアルコール類;モノエタノール アミン、ジエタノールアミン、トリエタノール アミン等のアルカノールアミン類: ジメチルホ ルムフミド、ジメチルアセトアミド等のアミド 類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー テル類、酢酸エチル、安息香酸メチル、乳酸エ チル、エチレンカーポネート、プロビレンカー ポネート等のエステル類、エチレングリコール、 ジェチレングリコール、トリエテレングリコー ル、プロピレングリコール、テトラエチレング リコール、ポリエチレングリコール、グリセリ ン、L26ーヘキサントリオール、チオジグリ コール等の多価アルコール類:エチャングリコ ールモノメチル(或はエチル)エーテル、ジエ チレングリコールモノメチル(或いはエチル) エーテル、プロビレングリコールモノメチル (或いはエチル)エーテル、トリエチレングリ

コールモノメチル(或いはエチル)エーテル、 ジェチレングリコールジメチル(或いはエチル) エーテル等のアルキレングリコールから誘導さ れた低級アルキルモノ或いはジェーテル類;ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1、3 -ジメチルー2-イミダゾリジノン、モルホリン等の含窒環状化合物等を挙げることができる。

又、 この時の水の含有量は、 記録被全重量に 対して、 重量パーセントで、 5 ~ 9 0 %、 より 好ましくは 1 0 ~ 7 0 %、 更に好ましくは 2 0

て 組成され、その 調製には、各種の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、それをポールミル、ロールミル、スピードラインミル、ホモミキサー、サンドグランダー等を用いて退合摩砕する方法を採用する。

尚、顔料の分散工程は、できるだけ顔料が高 渡度の状態に於て行ない、分散処理の後、これ を水性液体で希釈して、インクの粘度は、最終 的に約1~15 cps、好ましくは約2~10 cps に調整される。

さの様にして、調製した記録液は、低粘度域 に於て、長期間保存した場合にも、顔料粒子が 凝集したり、沈降することがない。

そして、との記録液は、

(1) 広範囲の記録液吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有してむり、特に高い駆動周波数に対する応答性に使れている。

~10%の範囲内とされることを好ましい。

又、本発明の記録液には上記の必須成分のほかに、従来公知の各種添加剤、例えば、界面活性剤、塩類、合成及び天然樹脂、各種染料等を併用することもできる。

本発明の記録液は、叙上の各成分を主体にし

- (2) 長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さない。
- (3) 被記録材(紙、フイルム等)に対して定着 が速く且つ確実であつて、しかもドットの周 辺が滑らかでにじみがない。
- 4. 形成された画像の色調が鮮明で濃度が高い。
- (5) 形成された画像の耐水性、耐象性が優れている。
- (6) 記録液周辺材料(収容器、連結チュープ、 シール材等)を使さない。
- (7) 臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に 優れたものである等の諸特性を備えている。 ことで実施例を示して本発明を更に詳説する。 実施例1

スチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約1500、商品名SMAレジン1440H、 アルコケミカル製)6部、トリエタノールアミン2部、水60部、エチレングリコール25部、フタロシアニンブルー(分子量560)7部を加え、ポールミルで48時間分散し、飯料分散液を得た

(颜料の分子量と重合体の平均分子量の比 W. /W. = 1/27)。分散したなかつた租粒子を超遠心分離機にかけて除き、インクジェット用記録液を得た。 該記録液を用いて、ピエゾ振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録へット (吐出オリフィス径 50 / 4・ピエゾ振動子駆動電圧 60 V、 周波数 20 KHz)を有する記録装置により、印字特性の検討を行なつた。

.

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス径 15.0 G、配動電圧30V、周波数5 KH2)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なった。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性、耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやほけがなく、さらに安定性が良好であつた。また記録なは長期保存しても顔料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおとなわれた。

1 0 部にジェチレングリコールモノエチルエーテル 2 0 部、水 6 4 部、ボルドー 5 B (分子量 270) 6 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W₁/W₁ = 1/7.4)。粗粒子を除いたのち突施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例5

エチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (分子量約 5000) 5 部に水 4 0 部、エチレングリコール 4 5 部、ピラゾロンレンドB (分子量 738) 1 0 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W,/W= 1/6.8)。粗粒子を除いたのち実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

実施例 6

スチレンーオクチルアクリレートーイタコン 酸モノエチルエステル共重合体(分子量約 8000)5部にトリエタノールアミン1部、水

実施例2

ジイソプチレンーマレイン酸塩共重合体(分子量約10000)6部にモルホリン10部、ジエチレングリコール17部、水60部、アントアントロンオレンジ(分子量456)7部を加えポールミルで48時間分散し、分散液を得た(W./Wェ=1/22)。粗粒子を除いた後、実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様すぐれた結果を得た。

実施例3

実施例 4

縮合ナフタリンスルホン酸塩(分子量約
1200、商品名デモールN、花王アトラス蝌製)
5 部にエタノールアミン1部、グリセリン20部、水74部、パラレンド(分子量 265)5 部を加え、ボールミルで48時間分散し、分散液を得た(W/Wz = 1/45)。粗粒子を除いたのち実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

ポリアクリル酸アンモニウム (分子量約2000)

5 9 部、ジェチレングリコールモノエチルエーテル 2 5 部、ベンジジンイエローG(分子は720)10部を加えポールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た(W./W. = 1/11)。粗粒子を除いたのち実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、実施例1と同様のすぐれた結果を得た.

ととで、重合体(分散剤)の合成例及び実施 例 を 示して本発明を更に詳説する。

分散剤合成例(部数は重量部)

例1. 提择器付きの四つロセパラフルフラスコに水50部、イソプロセルアルコール30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、 過硫酸アンモニウム 0.5部を混合し60° C に加温する。別にステレート5部のの混合でアクラで、アクリルを分液ロートに入れ60分かけて除々に変きた。 得られた重合体の分子量は約5万であつた。

例 2、 例 1. と同様のフラスコにメチルメタアク

リレート 8 部、スチレン 5 部、イタコン酸
1 5 部、ペンソイルパーオキサイド1 部、ラリルメルカプタン 1 部、ジアセトンアルコール 5 0 部、エチレングリコール 2 0 部を仕込み 3 元を通しながら 6 時間 重合した。以下例 2 と同様の方法で下記の原料から重合体を得た。

mia f	 	1	0	部	
19ij 3. j		•	5	,	
1	アクリロニトリル				
	メタクリル酸	1	0	•	
	ステ レン ア ク リ ロ ニ ト リ ル メ タ ク リ ル 酸 ヒドロキシエチルメタアクリレート アンピスインプチロニトリル エチレングリコールモノメテルエーテル		5	*	
	アンピスインプチロニトリル		1	-	
	エチレングリコールモノメテルエーテル	1	9	•	
	プタノール	5	0	#	
	(分子量:約)	7	5 5	千)

特開昭56-15	157468(6)			
加ス(レニルナフタレン	10部			
例 4. (ピールナフタレン ジメチルアミノメタアクリレート 無水マレイン役 ・メチルエチルケトンパーオキサイド イソプロピルアルコール	5 "			
無水マレイン役	1 0 "			
1.メチルエチルケトンパーオキサイド	1 #			
イソプロピルアルコール	6 0 #			
1 1 7 - 2 2	1 4 #			
(分子量;約2万)				
例 5. { スチレン	10部			
例 5. { スチレン 無水マレイン酸 ジエタノールアミン	1.0 #			
ジエタノールアミン	2 #			
フェタノール・、、 アゾビスイソプチロニトリル エチルアクリレート エチルカルビトール エテレングリコールモノメチルエーテル	1 #			
エチルアクリレート	5 /			
エチルカルビトール	2 3 4			
エテレングリコールモノメテルエーテル	5 0 #			
(分子貴	; 約3万)			
例 6. スチ レ ン	5 部			
イタコン酸モノエチルエステル	5 /			
メタアクリル酸	10"			
2-エチルヘキシルメタクリレート	1 0 "			
ベンゾイルバーオキサイド ロープロビルアルコール	1 "			
	48			
エチレングリコール (分子)	£:約8万)			

实施例7

合成例1で得た重合液20部にジメテルアミノエタノール1部、水50部、エテレンクリコール20部、水50部、エテレンクチ量 560)5部を加え、ボールミルで48時間重と、が10の子量の放在の分子量ととなかのかけができませる。 ので、10のでは、10ので

また、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なりオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフイス径35 A、発熱抵抗体抵抗値150 G、駆動電圧30V、周波数2 KHz)を有する記錄装置を用いて上と同様の検討を行なつた。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性・耐水性がきわめてすぐれ、 色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに定着性が良好であつた。また記録液は長期間保存しても類料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおとなえた:

実施例8

合成例2で得た重合液20部にモルホリン1部、水60部、アントアントロンオレンジ(分子量456)7部を加えポールミルで48時間分散し、分散液を得た(Wi/Wi = 1/66)。租分子を除いた後、実施例1と同様にして検討をおこなったところ、実施例1と同様のすぐれた結果を得た。

奥施例9

合成例3で得た重合液25部にエタノールTミン1部、水25部、バラレッド(分子量265) 5部を加え、ポールミルで4B時間分散し、分散液を得た(W/W,=1/57)。粗粒子を除いたの 5実施例1と同様にして検討をおこなつたところ、

持開昭56-157468(7)

実施例1と同様のすぐれた結果を得た。 実施例10

合成例 4 で得た重合液 2 0 部にジェチレングリコールモノエチルエーテル 1 0 部、 水 4 0 部、ボルドー 5 B (分子量 270) 6 部を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た・($W_{*}/W_{*}=\frac{1}{74}$)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおとなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

奥施例11

合成例 5 で得た重合液 1 5 部に水 4 0 部、ビラゾロンレッド B (分子量 738)を加え、ボールミルで 4 8 時間分散して分散液を得た($W_i/W_i=\frac{1}{41}$)。粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおこなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

実施例12

合成例 6 で得た重合液 1 5 部にトリエタノールアミン 1 部、水 4 5 部、エチレングリコールモノエチルエーテル 1 5 部、ペンジジンイエロ

手 続 補 正 書 (方式)

昭和55年8月10日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

- 1. 事件の表示
- 昭和 5 5 年 特許 願 第 5 9 6 0 3 号
- 発明の名称
 記録液
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 住 所 東京都大田区下丸子 3 - 3 0 - 2

名 称 (100) キャノン株式会社 代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30〜20 キャノン株式会社内(電話758-2111)

氏 名 (6987) 弁理士 丸 島 儀 一。

-G (分子量 720) 5 部を加えポールミルで 48 病 時間分散して分散を得た ($W_1/W_1 = \frac{1}{111}$)。 粗粒子を除いたのち実施例 1 と同様にして検討をおとなつたところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。

出願人 キャノン株式会社 代理人 丸 島 穣 一

- 4 正命令の日付
 8 知 5 5 年 7 月 2 9 日 (発送日)
- 6. 補正の対象 明細書の全文
- 7. 補正の内容 明細書の浄書(内容に変更なし)、 別紙のとおり。